

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23744

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>B 01 J 27/18  
C 07 D 203/08  
205/04  
211/10  
295/02

識別記号

庁内整理番号

Z-6750-4G  
7242-4C  
7242-4C  
6761-4C  
Z-6742-4C

⑯ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑰ 発明の名称 アルカノールアミン類の気相分子内脱水反応用触媒

⑱ 特 願 昭61-285894

⑲ 出 願 昭61(1986)12月2日

優先権主張 ⑳ 昭61(1986)3月11日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭61-51469

㉓ 発 明 者 嶋 崎 由 治 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉔ 発 明 者 植 嶋 陸 男 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉕ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉖ 代 理 人 山 口 剛 男

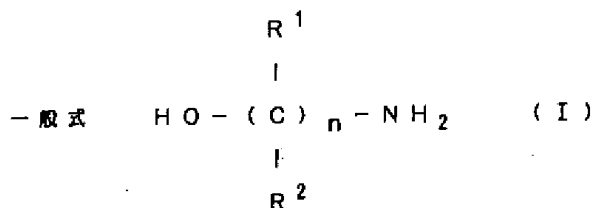
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

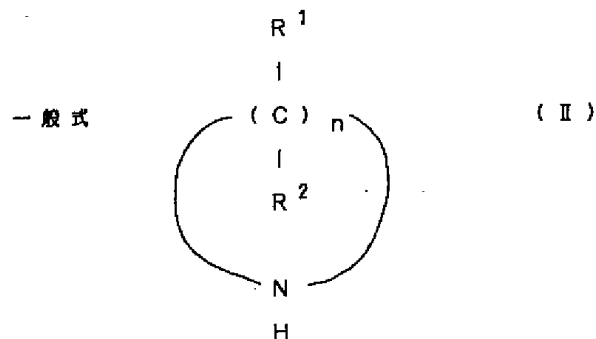
アルカノールアミン類の気相分子内脱水反  
応用触媒

## 2. 特許請求の範囲

(1) 触媒活性物質が、カルシウムヒドロキシアパタイト並びに該カルシウムヒドロキシアパタイトのカルシウム元素の一部がアルカリ金属元素および／またはカルシウム以外のアルカリ土類金属元素で置換されてなる部分置換カルシウムヒドロキシアパタイトからなる群より選択されるカルシウムヒドロキシアパタイト類であるか、または、さらに必要に応じて該カルシウムヒドロキシアパタイト類にMg、Sr、Ba、B、Si、P、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、W、BiおよびCoからなる群より選択される少なくとも一種の元素の酸化物および／または複合酸化物を含有せしめたものであることを特徴とする、



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は各々水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $n$  は2～5の範囲の整数値を示す。) で表わされるアルカノールアミン類を、

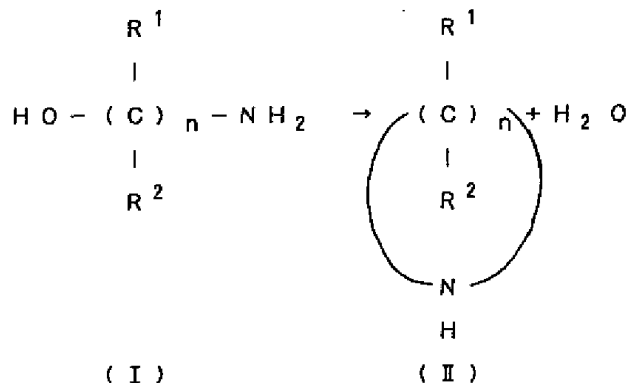


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $n$  は前記 (I) 式と同じである。) で表わされる環式アミン類へ転化するために用いるアルカノールアミン類の気相分子内脱水反応用触媒。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は一般式 (I) で表わされるアルカノールアミン類を、一般式 (II) で表わされる環式アミン類へ添加する際に用いる新規なアルカノールアミン類の気相分子内脱水反応用触媒に関する。



アルカノールアミン類を脱水反応により、環式アミン類に転化する方法としては、ハロゲン化アミンを濃アルカリにより分子内閉環する方法 (Gabriel 法)、アルカノールアミン硫酸エステルを熱濃アルカリにより閉環する方法 (Wenker 法) が公知であるが、これらの方法は、アルカリを大量に濃厚溶液として用いるため生産性が低く、また原材料費に占めるアルカリの原単位が大きいこと、更には利用度の低い無機塩が大量に副生する等、工業的には多くの問題を有するものである。

近年、上記の様な液相法に対し、アルカノールアミンとして、モノエタノールアミンを用い、これを触媒の存在化、気相で脱水反応せしめ、対応する環式アミンすなわちエチレンジイミンを連続的に製造する試みが幾つか報告されている。それらの例として、例えば、特公昭50-10593号には、酸化タングステン系触媒を用いる方法が記載されており、また、米国特許第 4,301,036号明細書には、酸化タングステンとケイ素より成る触媒を用いる方法が、さらに米国特許第 4,289,656号、同第

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は各々水素原子、メチル基またはエチル基を示し、また、 $n$  は 2~5 の範囲の数値を示す。)

前記 (II) 式で表わされる環式アミン類は、一般に反応性に富み、種々の官能基をもつ化合物と反応することから、アミノ基を有する各種誘導体を製造することができる。また、環保持反応も可能であることから、開環反応性を有する誘導体を製造することもできる。更には、開環重合反応によってポリアミン系ポリマーを製造することもでき、非常に利用度の高い化合物である。そして環式アミン類の誘導体は、繊維加工剤、帯電防止剤、医薬・農業原料等として、各種産業に広く利用される非常に有用な化合物である。本発明は、このような有用化合物である環式アミン類を、生産性において非常に有利な気相で、アルカノールアミン類の分子内脱水反応して製造する際に用いる高性能な触媒を提供するものである。

#### (従来の技術)

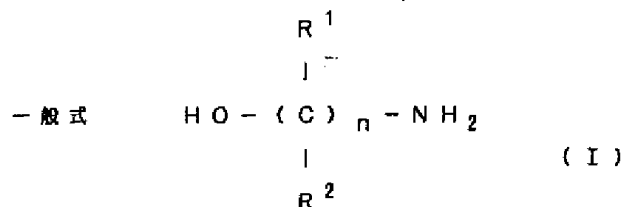
4,337,175号および同第 4,477,591号各明細書には、ニオブあるいはタンタル系触媒を用いる方法が開示されている。しかしながら、これら何れの方法もモノエタノールアミンの転化率が低く、また比較的転化率が高い場合でも、脱アンモニア反応および二量化反応等の副反応による生成物の割合が高いため、エチレンジイミンの選択性は低いものとなっている。更には、本発明者らの検討によれば触媒の寿命についても、いずれの場合も短期間での活性低下が著しく、工業的な観点からは、全く満足できるものではない。

#### (発明の構成)

本発明者らは、アルカノールアミン類の気相分子内脱水反応用触媒について鋭意研究した結果、触媒活性物質が、カルシウムヒドロキシアパタイト並びに該カルシウムヒドロキシアパタイトのカルシウム元素の一部がアルカリ金属元素および/またはカルシウム以外のアルカリ土類金属元素で置換されてなる部分置換カルシウムヒドロキシアパタイトからなる群より選択されるカルシウムヒ

ドロキシアパタイト類であるか、または、さらに必要に応じて該カルシウムヒドロキシアパタイト類にMg、Sr、Ba、B、Si、P、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、W、BiおよびCoより選択される少なくとも一種の元素の酸化物および／または複合酸化物を含有せしめたものであることを特徴とする触媒を用いることにより、アルコールアミン類の気相分子内脱水反応が極めて好都合に進行し、目的環式アミン類を高選択的にかつ高収率をもって、しかも長期にわたり安定的に製造しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の触媒は、気相分子内脱水反応に有効に作用し、反応原料となるアルコールアミン類としては



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $n$  は (I) 式と同じである。) で表わされる環式アミン類、すなわち上記化合物に対応し、それぞれ

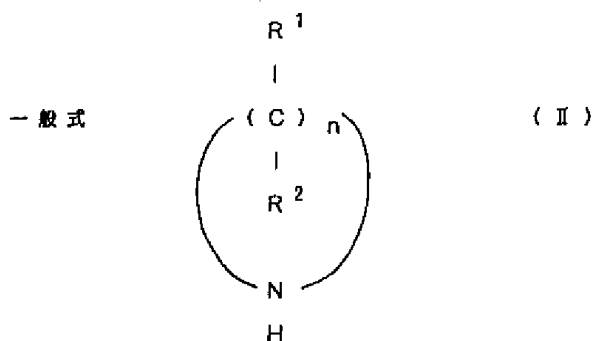
(a) エチレンイミン、(b) 2-メチル-エチレンイミン、(c) アセチジン、(d) ピペリジン、(e) 2-エチル-エチレンイミン等に高転化率、高選択率をもって、かつ長期にわたり安定的に転化される。

アパタイトとは、一般式  $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$  で表わされる基本組成をもつ化合物群の総称であり、MとしてはCa、Pb、Cd、Sr、Na、K等の金属原子が、Zとしては、P、As、V、Cr、Si等の原子が、またXとしてはOH、F、Cl、Br、I、O、N等の原子が知られている。又、添付の数値はそれぞれの元素の構成原子比を表わしている。

本発明においてカルシウムヒドロキシアパタイトとはMがCaであり、ZがPであり、XがOHであるアパタイトを言う。

(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は各々水素原子、メチル基またはエチル基を示し、 $n$  は2～5の範囲の整数値を示す。) で表わされるアルコールアミン類が好適であり、これらの具体例としては、例えば、(a) モノエタノールアミン、(b) イソプロパノールアミン、(c) 3-アミノ-1-プロパノール、(d) 5-アミノ-1-ペンタノール、(e) 2-アミノ-1-ブタノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのアミン類は本発明に従い、



アパタイトの特徴として、結晶構造はアパタイト型になっていても、化学組成では化学量論組成  $(\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2; \text{M}/\text{Z} = 1.67)$  にならない場合があることが知られており(触媒、27(4), 237, 1985)、事実、本発明の触媒においても  $\text{Ca}/\text{P}$  は 1.5～1.67 の範囲である。

また、本発明において部分置換カルシウムヒドロキシアパタイトとは、カルシウムヒドロキシアパタイトのカルシウム原子の一部をアルカリ金属元素および／またはアルカリ土類金属元素で置換したカルシウムヒドロキシアパタイトを言い、その置換率はカルシウム原子1モルに対して好ましくは 0.001～0.5モル、更に好ましくは 0.01～0.2モルの範囲である。

本発明による触媒は、ヒドロキシアパタイトからなるか、および／またはその部分置換体組成物であり、さらに必要に応じてMg、Sr、Ba、B、Si、P、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、W、BiおよびCoからなる群より選択される少なくとも一種の元素の酸化物および／または複合

酸化物を含有せしめたものであるが、その調製法は特に限定されるものではなく、公知のあらゆるヒドロキシアパタイト調製法（例えば、特開昭60-103007号に記載の超音波法；日化誌，(5)，858，(1985)記載の湿式法；J. Phys. Chem., 75, (20), 3167, (1971) 記載の沈澱法；触媒，27, (4), 237, (1985)記載の加水分解法等）がとれるが、調製の簡便性、触媒性能の制御等の点で、沈澱法または加水分解法が好適である。

触媒の原料は、沈澱法の場合、前記一般式中のカルシウムおよびM元素源として、それらの硝酸塩、酢酸塩、水酸化物等が、またリン源として、リン酸、リン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が用いられる。また、加水分解法の場合は、一般式中のカルシウムおよびM元素のリン酸塩が用いられる。

部分置換カルシウムヒドロキシアパタイトは、カルシウム源および置換M元素源を、カルシウムおよびM元素が所定のモル比となるよう混合した水溶液あるいは懸濁液を用いリン源と反応させる

することもできる。反応圧は通常常圧で行なうが必要に応じて加圧または減圧下に行なうこともできる。反応温度は原料の種類により異なり 250～500℃の範囲である。原料ガスの空周速度は原料の種類および原料ガス濃度により異なるが、100～5,000hr<sup>-1</sup>、好ましくは500～3,000hr<sup>-1</sup>の範囲が適当である。

#### （作用）

本発明の触媒をアルカノールアミン類の気相分子内脱水反応に用いた場合、従来公知の触媒に比べ非常に高い活性を示し、また目的環式アミンの選択率も著しく高いものであった。

しかも、この反応を長時間連続して行なった場合でも、触媒の活性劣化現象は認められず、活性、収率とも極めて安定しており、工業化する上で最重要とされる短期的劣化現象の克服という問題を十分に解決しうるものであった。

なお、触媒性能を公知のモノエタノールアミンからのエチレンジアミン合成用触媒（例えば米国特許第4,301,036号公報、および同第4,477,591号

方法、あるいはリン源として、M元素のリン酸塩を用いカルシウム源と反応させる方法、あるいは、カルシウムヒドロキシアパタイトを沈澱法または加水分解法で調製する途中段階でM元素源を加える方法等あらゆる方法で調製できる。

本発明の触媒は、焼成後、触媒として用いるものであり、その焼成温度は用いる原料の種類にもよるが、300～1,000℃の広い範囲をとれ、好ましくは400～800℃の範囲である。

また、本発明による触媒は、公知の不活性な担体（例えば、シリカ、アルミナ、セライト（商品名）などが好ましいが、これらに限定されるものではない）に担持して用いることもできる。

本発明の実施にあたり反応器は固定床流通型、流動床型のいずれも使用できる。原料アルカノールアミン類は必要に応じ窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで濃度1～80容量%、好ましくは2～50%容量に希釈して用いる。また、場合によっては、副反応を抑える目的で、アンモニアあるいは水等をアルカノールアミン類と共に供給

に示されたWO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaOなる組成物触媒）と比較したところ、本発明の触媒の性能は、活性、選択性共にそれらの触媒性能を著しく上回るものであった。

本発明による触媒が、アルカノールアミン類から環式アミン類への気相脱水反応に優れた性能を示すことの原因について詳細は明らかではないが、本発明による触媒の成分であるヒドロキシアパタイトは、リン酸に結合した金属元素Mの分極にともなう酸点、あるいはHPO<sub>4</sub>基およびOHサイトを占めたH<sub>2</sub>O分子の分子分極に基づく酸点、更にはOHサイトの空孔による酸点の存在およびリン酸根による塩基点並びに格子内OHによる塩基点の存在が文献等（J. Phys. Chem., 75, 3167, (1971)；触媒27, (4), 237, (1985)）において示唆されている化合物であり、また、実際、本発明者らも各種測定法（指示薬法、プローブ分子吸着法、パルス反応法等）により本発明による触媒が酸点および塩基点を有することを確認しており、本発明の触媒においては、それらの活性点（酸点、塩

基点)がアルカノールアミンに対し、①酸、塩基協同作用により、塩基点上でのアミノ基からの水素引き抜き反応および酸点上での水酸基引き抜き反応を促進する。②塩基点により、生成環式アミンの触媒表面からの脱離をすみやかにし、逐次的な重合反応あるいは分解反応を抑制するという様な作用をなすことが、目的反応を良好に進行させる原因であると考えられる。

また、本発明のヒドロキシアパタイトの一部置換により、すなわちカルシウム元素の一部をアルカリ金属元素および/またはアルカリ土類金属元素で置換することにより、先のヒドロキシアパタイトの活性点(酸点、塩基点)に加え、それらとは強度あるいは分布状態の異なる新たな活性点を付与する結果となり、それらが目的反応に有効に作用するものと考えられる。なお、本発明の触媒においては、Mg、Sr、Ba、B、Si、P、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、W、BiおよびCoからなる群より選択される少なくとも一種の元素の酸化物および/または複合酸化物を含有さ

せることにより、触媒活性の向上がなされる。その原因としては、これらの酸化物や複合酸化物により酸性質が制御されること並びに新たな酸点が付与されること等が考えられる。

以下、実施例において本発明を具体的に述べるが、実施例中の転化率、選択率および単流収率については、次の定義に従うものとする。

転化率(モル%) =

$$\frac{\text{消費されたアルカノールアミンのモル数}}{\text{供給されたアルカノールアミンのモル数}} \times 100$$

選択率(モル%) =

$$\frac{\text{生成した環式アミンのモル数}}{\text{消費されたアルカノールアミンのモル数}} \times 100$$

単流収率(モル%) =

$$\frac{\text{生成した環式アミンのモル数}}{\text{供給されたアルカノールアミンのモル数}} \times 100$$

#### 実施例 1.

硝酸カルシウム(4水和物)70.9gを水150mlに溶解し、80℃で加熱、攪拌しながらリン酸2アンモニウム23.8gを水100mlに80℃で溶解した液を徐々に加えた。白色スラリー状になった混合物に28%アンモニア水を添加しPHを8~10に保ちながら1時間加熱、攪拌を続けた。その後、冷却し、ろ過、水洗を経て、白色固体を得た。このものを空気気流中120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、3.5メッシュに破碎し、触媒とした。

この触媒のX線回折線を測定したところ2θ(対陰極:Cu-Kα)=31.7°、32.2°および32.8°に回折線が現われ、これはジョイントコミティーオンパウダーディフラクションスタンダード9-432に記載のカルシウムヒドロキシアパタイト特性回折ピークに一致するものであった。

この触媒20gを内径16mmのステンレス製反応管に充填した後、370℃の容融塩浴に浸漬し、該管内に容量比でアルカノールアミン(本実施例にお

いてはモノエタノールアミンおよびイソプロパノールアミン):窒素=5:95の原料ガスを空間速度1,500hr<sup>-1</sup>で通し、反応を行なった。反応生成物はガスクロマトグラフにより定量し、表-1に示す結果を得た。

#### 実施例 2.

リン酸水素カルシウム(2水和物)57.4gを水300mlに分散させ、攪拌しながら70℃に加熱した。そこにアンモニア水(28%)を加え、PHを8~9に保ちながら、攪拌を1時間続けた。その後、冷却し、ろ過、水洗を経て、白色固体を得た。これを空気気流中に120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒として用いた。この触媒のX線回折線図は、実施例1の場合と同様のヒドロキシアパタイト特有のピークを示した。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび2-アミノ-1-ブタノールの反応を、実施例1に基づいて行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例 3.

硝酸カルシウム(4水和物) 118.1gを水 200mlに溶解し、80℃で加熱、攪拌しながらリン酸2ナトリウム(12水和物) 107.4gを水 150gに50℃で溶解した液を徐々に加えた。その後、28%アンモニア水を加えPHを 8~10に保ちながら、1時間加熱、攪拌後、更に1時間放冷しながら攪拌を続けた。その後、氷冷、ろ過、水洗を経て得た白色固体を空気気流中 120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、3.5メッシュに破碎し、触媒とした。この触媒のX線回折線図はヒドロキシアパタイト特有のピークを有しており、また、蛍光X線分析により求めたNaの量は表-1に示す値であった。この触媒はヒドロキシアパタイトの一部ナトリウム置換体と考えられる。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応を実施例1に基づき連続して行ない、表-1に示す結果を得た。

#### 実施例4.

硝酸カルシウム(4水和物) 50.0gおよび硝酸カリウム 5.0gを水 100mlに溶解させ、50℃で加

~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却し、ろ過、水洗を経て白色固体を得た。これを、空気気流中 120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、

3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折線図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを示すものであり、また蛍光X線分析によるNa量は表-1に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび5-アミノ-1-ペンタノールの反応を実施例1に基づいて行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例6.

硝酸カルシウム(4水和物) 53.1gと硝酸ルビジウム 3.7gを水 100mlに溶解させ、80℃で加熱、攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水 50mlに50℃で溶解させた液を徐々に加えた。その後、実施例5に従って触媒を得た。この触媒のX線回折図はヒドロキシアパタイトの特性ピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるRb量は表-1に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応

熱、攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水 50mlに80℃で溶解させた液を徐々に加えた後、28%アンモニア水を加えPHを 8~10に保ちながら、50℃で1時間攪拌を続けた。その後、冷却、ろ過を経て得た白色固体を空気気流中 120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折線図はヒドロキシアパタイト特有のピークを示すものであった。また、蛍光X線分析により表-1に示すK量を求めた。この触媒はヒドロキシアパタイトの一部カリウム置換体と考えられる。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび3-アミノ-1-プロパノールの反応を実施例1に基づいて行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例5.

硝酸カルシウム(4水和物) 53.1gと硝酸ナトリウム 2.1gを水 100mlに溶解させ、50℃で加熱、攪拌しながらリン酸2ナトリウム(12水和物) 53.7gを水 70mlに80℃で溶解させた液を徐々に加えた。次いで、28%アンモニア水を加えPHを 8

を実施例1に基づいて行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例7.

実施例6において、硝酸ルビジウムの代わりに硝酸セシウム 4.9gを用いた他は同様にして触媒を調製した。得られた触媒のX線回折線図はヒドロキシアパタイトの特性ピークを有しており、また蛍光X線分析により表-1に示すCs量が確認された。

この触媒を用い、5-アミノ-1-ペンタノールの反応を実施例1に基づいて行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例8.

実施例6において、硝酸ルビジウムの代わりに硝酸リチウム 1.7gを用いた他は同様にして触媒を調製した。この触媒のX線回折線図はヒドロキシアパタイトの特性ピークを有しており、また蛍光X線分析によりLi量は表-1に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび

3-アミノ-1-プロパノールの反応を実施例1に従って行ない表-1に示す結果を得た。

#### 実施例9.

硝酸カルシウム(4水和物)53.1gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2ナトリウム(12水和物)53.7gを水70mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えpHを8~10に保ちながら50℃で1時間攪拌を続けた後、冷却し、ろ過、水洗を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、600℃で2時間焼成後、粉碎した。この粉末と酸化ケイ素3.0gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるNa量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応を、実施例1に準じて行ない、表-2に示す結果

#### 実施例11.

硝酸カルシウム(4水和物)56.0gと硝酸カリウム2.5gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えpHを8~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過、を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成後、粉碎した。この粉末と酸化ホウ素0.9gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるK量は表-2に示すものであった。

この触媒を用いモノエタノールアミンおよび3-アミノ-1-プロパノールの反応を、実施例1に準じて行ない、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例12.

硝酸カルシウム(4水和物)50.0gと硝酸リチ

ウムを得た。

#### 実施例10.

硝酸カルシウム(4水和物)53.1gと硝酸ルビジウム5.0gを水100mlに溶解させ、80℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに50℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えpHを8~10に保ちながら50℃で1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過、を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、600℃で2時間焼成後、粉碎した。この粉末と水酸化バリウム(8水和物)7.9gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるRb量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応を、実施例1に準じて行ない、表-2に示す結果を得た。

ウム3.4gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えpHを8~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過、を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、500℃で4時間乾燥後、粉碎した。この粉末と水酸化ストロンチウム(8水和物)0.8gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるLi量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応を、実施例1に準じて行ない、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例13.

硝酸カルシウム(4水和物)49.0g硝酸ルビジウム6.3gを水100mlに溶解させ、80℃で加熱攪

拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えPHを8~10に保ちながら五酸化ニオブ5.3gを加え、加熱、濃縮乾固した。得られた固体を、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるRb量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよびイソプロパノールアミンの反応を、実施例1に準じて行い、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例14.

硝酸カルシウム(4水和物)50.0gと硝酸セシウム10.0gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えPHを8~10に保ちながら50℃で1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過を経

500℃で2時間焼成後、粉碎した。この粉末と別途調製したタングステン酸コバルト0.8gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で2時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるCs量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンの反応を、原料濃度10容量%、反応温度390℃とした他は実施例1に準じて連続して行い、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例16.

硝酸カルシウム(4水和物)53.1gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2ナトリウム(12水和物)53.7gを水70mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えPHを8~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過、水洗を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、500

で白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、600℃で2時間焼成後、粉碎した。この粉末と別途調製したモリブデン酸ビスマス2.2gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるCs量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび5-アミノ-1-ペンタノールの反応を、実施例1に準じて行い、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例15.

硝酸カルシウム(4水和物)52.0gと硝酸セシウム9.0gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えPHを8~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、

500℃で4時間焼成後、粉碎した。この粉末と水酸化マグネシウム0.7gおよび酸化タンタル3.9gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中600℃で2時間焼成後、

3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるNa量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよび2-アミノ-1-ブタノールの反応を、原料濃度10容量%、反応温度370℃とした他は実施例1に準じて連続して行い、表-2に示す結果を得た。

#### 実施例17

硝酸カルシウム(4水和物)50.0gと硝酸ルビジウム7.5gを水100mlに溶解させ、50℃で加熱攪拌しながら、リン酸2アンモニウム19.8gを水50mlに80℃で溶解させた液を除々に加えた。ついで、28%アンモニア水を加えPHを8~10に保ちながら1時間攪拌を続けた後、冷却、ろ過を経て白色固体を得た。これを、空气中120℃で乾燥し、



500℃で4時間焼成後、粉碎した。この粉末と別途調製したリン酸ジルコニウム(1水和物) 0.8gを乳鉢中で水と共に良く混練した後、空气中120℃で一晩乾燥し、空气中 600℃で3時間焼成後、3.5メッシュに破碎して触媒とした。この触媒のX線回折図は、ヒドロキシアパタイト特有のピークを有するものであり、また蛍光X線分析によるRb量は表-2に示すものであった。

この触媒を用い、モノエタノールアミンおよびイソプロパノールアミンの反応を、原料濃度10容量%、反応温度 390℃とした他は実施例1に準じて行い、表-2に示す結果を得た。

#### 比較例1.

メタタングステン酸アンモニウム水溶液(WO<sub>3</sub>基準で50重量%) 65.2gに直径 5mmの炭化ケイ素40gを浸し、湯浴上で蒸発乾固した。これを空气中 150℃で1時間乾燥した後、715℃で4時間焼成して触媒前駆物を得た。これを酸化ケイ素10%コロイド液50mlに浸し、湯浴上で蒸発乾固した。更に、空气中 150℃で1時間乾燥した後、

715℃で4時間焼成して酸化タングステン25.4重量%、酸化ケイ素 3.3重量%を含む担持触媒(原子比でW 1.0 Si 0.5 O 4.1)を得た。この触媒を用いて、モノエタノールアミンについて実施例1と同様に反応を行なった。反応条件および結果を表-3に示した。

なお、この触媒は米国特許第 4,301,036号明細書記載の実施例4に従って調製したものである。比較例2.

五酸化ニオブ 5.0gを水50mlに60℃で加熱しつつ完全に溶解させた後、アンモニウム水を加え、溶液のpHを 7.0とした。生成した沈澱を濾過、水洗した後、10重量%のシュウ酸水溶液80mlに溶解し、更に水酸化バリウム(8水和物) 0.2gを加えた。この溶液中に、炭化ケイ素60ccを浸し、80℃で蒸発乾固させた後、空气中 500℃で3時間焼成して五酸化ニオブ 3.7重量%、酸化バリウム 0.5重量%を含む担持触媒(原子比で Nb 1.0 Ba 0.1 O 2.6)を得た。この触媒を用いて、モノエタノールアミンについて実施例1と同様に反

応を行なった。反応条件および結果を表-3に示した。

なお、この触媒は米国特許第 4,477,591号明細書記載の実施例3に従って調製したものである。

表 - 1

実施例 番号	触媒組成 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反応経過 (時間)	原料アルコールアミン の種類	生成環式アミンの 種類	アルコール アミン転化率 (モル%)	生成環式アミン 選択率 (モル%)	生成環式アミン 単収率 (モル%)
	M	x (原子比)							
1	—	0	370 370	2 2	モノエタノールアミン イソプロパノールアミン	エチレンジイミン 2-メチルエチレンジイミン	52.4 54.8	60.1 62.6	31.5 34.3
2	—	0	370 370	2 2	モノエタノールアミン 2-アミノ-1-プロタノール	エチレンジイミン 2-エチルエチレンジイミン	50.0 53.9	58.3 60.1	29.2 32.4
3	Na	0.7	370 370	2 1000	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	53.5 54.1	89.3 80.4	47.8 43.5
4	K	2.0	370 370	2 2	モノエタノールアミン 3-アミノ-1-プロパノール	エチレンジイミン アセチジン	52.8 54.3	87.5 82.9	46.2 45.0
5	Na	1.6	350 350	2 2	モノエタノールアミン 5-アミノ-1-ペンタノール	エチレンジイミン ピペリジン	69.8 78.8	91.2 92.8	63.7 73.1
6	Rb	0.9	360	2	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	60.2	88.0	53.0
7	Cs	0.7	370 370	2 1000	5-アミノ-1-ペンタノール	ピペリジン	71.5 70.3	94.4 94.3	67.5 66.3
8	Li	1.2	360 360	2 2	モノエタノールアミン 3-アミノ-1-プロパノール	エチレンジイミン アセチジン	56.9 61.7	87.2 79.9	49.6 49.3

表 - 2

実施例 番号	触媒組成 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{Y}_y\text{O}_z$			原料アルコールアミン の種類 (I)	生成環式アミン の種類 (II)	反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反応経過 時間 (時間)	原料アルコール アミン転化率 (モル%)	生成環式アミン 選択率 (モル%)	生成環式アミン 単収率 (モル%)
	M	x	YyOz							
9	Na	2.0	Si 2.0	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	350	2	75.2	85.4	64.2
10	Rb	1.3	Ba 1.0	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	360	2	63.3	86.4	54.7
11	K	0.8	B 2.0	モノエタノールアミン 3-アミノ-1-プロパノール	エチレンジイミン アセチジン	370 370	2 2	60.3 63.2	84.1 80.6	50.7 50.9
12	Li	1.8	Sr 1.2	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	360	2	58.2	86.1	50.1
13	Rb	1.7	Nb 1.6	モノエタノールアミン イソプロパノールアミン	エチレンジイミン 2-メチルエチレンジイミン	370 370	2 2	73.3 74.6	81.0 80.9	59.4 60.4
14	Cs	2.0	Bi 0.2 Mo 0.3	モノエタノールアミン 5-アミノ-1-ペンタノール	エチレンジイミン ピペリジン	370 370	2 2	76.4 74.8	89.3 90.2	68.2 67.5
15	Cs	1.5	Co 0.1 W 0.1	モノエタノールアミン	エチレンジイミン	390 400	2 200	70.8 69.3	85.4 83.9	60.5 58.1
16	Na	1.5	Ta 0.7 Mg 0.5	モノエタノールアミン 2-アミノ-1-プロタノール	エチレンジイミン 2-エチルエチレンジイミン	370 370	2 2	70.3 72.2	84.1 85.3	59.1 61.6
17	Rb	1.7	P 0.2 Zr 0.1	モノエタノールアミン イソプロパノールアミン	エチレンジイミン 2-メチルエチレンジイミン	390 390	2 2	70.3 71.6	78.4 80.9	55.1 57.9

表 - 3

比較例 番 号	触 媒 組 成 (酸素を除く原子比)	原料アルコールアミン の種類 (I)	生成環式アミンの 種類 (II)	反応温度 (℃)	反応経過 時 間 (時間)	原料アルコールアミン転 化率(モル%)	生成環式ア ミン選択率 (モル%)	生成環式ア ミン単流収 率(モル%)
1	W 1.0 Si 0.5	モノエタノールアミン	エチレンイミン	350	2	65.8	21.0	13.8
				350	10	21.5	19.2	4.1
2	Nb 1.0 Ba 0.1	モノエタノールアミン	エチレンイミン	420	2	45.1	69.2	31.2
				420	10	18.2	74.3	13.5

**DERWENT-ACC-NO:** 1988-068371

**DERWENT-WEEK:** 198810

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Catalyst for gas phase  
intramolecular dehydration of  
alkanolamine(s) contg. calcium  
hydroxy:apatite and oxide of  
magnesium, strontium, barium,  
boron, silicon, phosphorus,  
titanium, niobium etc.

**INVENTOR:** SHIMAZAKI Y; UEJIMA R

**PATENT-ASSIGNEE:** NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO  
LTD[JAPC]

**PRIORITY-DATA:** 1986JP-285894 (December 2, 1986)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 63023744 A	February 1, 1988	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 63023744A	N/A	1986JP- 285894	December 2, 1986

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	B01J27/18 20060101
CIPS	C07D203/08 20060101
CIPS	C07D205/04 20060101
CIPS	C07D211/10 20060101
CIPS	C07D295/02 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 63023744 A**BASIC-ABSTRACT:**

Catalyst which converts alkanol amines of formula (I) to cyclic amines of formula (II) in which R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, are H, methyl, or ethyl and n=2-5 contain calcium hydroxyapatite, partly substd. calcium hydroxyapatite prepd. by substituting part of Ca in calcium hydroxyapatite with alkali metal and/or alkaline earth metal other than Ca, or mixt. of calcium hydroxyapatite, and at least oxide and/or composite oxide of Mg, Sr, Ba, B, Si, P, Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Bi or Co as catalyst active component.

ADVANTAGE - The catalyst obtd. has high catalytic activity. In an example, soln. prepd. by dissolving 23.8g of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 110 ml of H<sub>2</sub>O was gradually added to the soln. prepd. by dissolving 70.9g of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 150 ml of H<sub>2</sub>O, heated at 80 deg. C and stirred. White slurry mixture was heated and stirred for 1 hour keeping pH at 8-10 by adding 28% aq. NH<sub>3</sub>, cooled, filtered and washed with water to obtain white solid. The solid was dried at 120 deg. C in air, fired at 500 deg. C

for 4 hours and then ground.

**TITLE-TERMS:** CATALYST GAS PHASE  
INTRAMOLECULAR DEHYDRATE  
ALKANOLAMINE CONTAIN CALCIUM  
HYDROXY APATITE OXIDE  
MAGNESIUM STRONTIUM BARIUM  
BORON SILICON PHOSPHORUS  
TITANIUM NIOBIUM

**ADDL-INDEXING-TERMS:** BISMUTH ZIRCONIUM MOLYBDENUM  
TUNGSTEN TANTALUM COBALT

**DERWENT-CLASS:** E13 J04

**CPI-CODES:** E07-E03; E07-H; J04-E04; N01;  
N03; N04-B; N06-E;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code F010 F012 F013  
F014 F015 F017 F019 F400 F410  
F423 F433 M210 M211 M212 M240  
M280 M281 M282 M320 M413 M510  
M521 M530 M540 M720 N209 N242  
N261 N305 N309 N333 N422 N441  
Markush Compounds 8810D8601

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code A100 A111 A119  
A200 A212 A220 A238 A256 A383  
A422 A427 A540 A541 A542 A673  
A674 A940 B105 B114 B115 C101  
C108 C730 M411 M730 Q421

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1988-030890